Lane Medical Library

Über die Reaction

von

Äthylenbromid auf Naphtylamin

und

die Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

an der

Universität Göttingen

von

Fritz Reuter,

Schloss-Cantor zu Hannover.

Hannover.

Schrift und Druck von Fr. Culemann.

1876.

Seinem

hochverehrten Lehrer

Herrn

Professor Dr. Karl Kraut

widmet die vorliegende Arbeit

ehrerbietigst

der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154024_0032

Herrn Dr. Gretillat, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit übernommen wurde, spreche ich hiemit öffentlich meinen Dank aus.

I. Ausgangsmaterial.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung der im Nachfolgenden beschriebenen Stickstoffbasen bildete das Bromid eines zweiatomigen Alkoholradikals und eine jetzt bereits im Handel vorkommende sogenannte Aminbase.

A. Historisches.

Bei der langjährigen und vielseitigen wissenschaftlichen Bearbeitung des Anilins und seiner Derivate liess Hofmann u. a. auch das 1862 von Balard zuerst dargestellte Äthylenbromid auf jenen Körper einwirken. Er erhielt auf diesem Wege vier verschiedene neue Basen:

1. das Äthylenphenylamin,
2. „ Äthylendiphenyldiamin,
3. „ Diäthylendiphenyldiamin und
4. „ Triäthylentriphenyltriamin,

unterwarf jedoch nur die am leichtesten zu extrahirende zweite und dritte Base einer genauern Untersuchung.

In neuerer Zeit nahm Gretillat dieselben Untersuchungen wieder auf, bestätigte die Angaben von Hofmann*) und fügte diesen die von ihm selbst gemachten Beobachtungen bezüglich der Derivate der Reaction von Äthylenbromid auf Toluidin hinzu.**)

*) Jahresb. 1858, 352. — 1859, 387.

**) Derivès de la reaction du bibromure d'éthylène sur l'aniline et la toluidine. Zurich 1873.

Eine den oben bezeichneten Arbeiten sich anschliessende ist die vorliegende Arbeit, welche sich mit der Darstellung und Untersuchung von Derivaten der Reaction des Äthylenbromids auf Naphtylamin beschäftigt.

Es möge mir gestattet sein, dieserseits das Nähere hier sofort folgen zu lassen.

B. Darstellung

1. des Äthylenbromids.

Nach der bekannten älteren Methode leitet man das aus einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure entwickelte und in den Vorlagen getrocknete Äthylengas in unter Wasser sich befindendes Brom, sorgt dafür, dass dieses sich nicht zu stark erwärmt und sucht die Reaction durch häufiges Schütteln zu befördern.

Hofmann giesst in einen zwei bis drei Liter fassenden, mit Äthylengas bereits gefüllten Kolben nur ein geringes Quantum (100 bis 130 Gr.) Brom, lässt sodann aus einem Gasometer trocknes reines Äthylengas in das in einem Glaskolben sich befindende reine Brom eintreten, schüttelt inzwischen fleissig bis zur Entfärbung und setzt dieselben Operationen fort.

Erlenmeyer und Bunte*) legen dem Entwickelungskolben eine leere Woulf'sche Flasche vor, verbinden damit die Trockenapparate und schliessen an diese ein mit sehr wenig Brom gefülltes, von einem Liebig'schen Kühler umgebenes, unten knieförmig gebogenes Glasrohr, welches von dem getrockneten Äthylengase durchströmt wird. Durch die vorgelegte leere Flasche wollen sie den Übelstand des Übersteigens der schäumenden Entwickelungsflüssigkeit beseitigen und die das Brom durchströmenden Äthylengasblasen sollen offenbar die Arbeit des Schüttelns unnöthig machen. Jenes unangenehme Schäumen der Entwickelungsflüssigkeit lässt sich jedoch auch bei der älteren Methode schon durch hinreichenden Zusatz von Sand

*) Ann. Chem. Pharm. CLXVIII, 64.

ziemlich beseitigen und die das Brom durchstreichenden Gasblasen können nach meinen Erfahrungen ein fleissiges Schütteln nicht hinreichend ersetzen. Zudem ist man hier genöthigt, jedesmal am Ende der Reaction das knieförmige Glasrohr von den übrigen Vorlagen zu trennen und solches, nachdem es von dem Äthylenbromid entleert worden, wieder mit dem gleichen geringen Quantum Brom zu füllen und mit jenen aufs Neue zu verbinden.

Die Hauptaufgabe bei der ganzen Operation liegt gewiss darin, zunächst das Übersteigen der Entwickelungsflüssigkeit in die Vorlagen zu beseitigen, sodann durch Hervorbringung einer möglichst grossen Berührungsfläche zwischen beiden Agentien die Reaction zu beschleunigen und endlich ein sogleich ziemlich reines Product zu gewinnen. Ersteres erreicht man durch eine leere Vorlage oder durch Zusatz von Sand oder auch dadurch, dass man nach Hofmann das bereits dargestellte reine und trockne Äthylengas aus einem Gasometer in den Apparat strömen lässt; der zweiten Anforderung genügt man durch recht häufiges Schütteln und der dritten endlich am besten dadurch, dass man das umzuwandelnde Brom nicht mit Wasser übergiesst, sondern durch Eintauchen der Bromflasche in Eiswasser oder eine Kältemischung die durch die Reaction erzeugte Temperatur erniedrigt.

Die besten Resultate bekam ich stets bei Anwendung der Hofmann'schen Methode. Der ganze Verlauf der Operation ging hier glatt von statten, erforderte verhältnissmässig weniger Zeit und lieferte schliesslich nach dem Fractioniren über wenig Chlorcalcium und etwas festem Kaliumhydroxyd ein neutrales, farbloses, den Anforderungen vollständig entsprechendes Product.

2. des Naphtylamins.

Naphtylamin wurde im Jahre 1842 von Zinin theils durch Behandeln von Nitronaphtalin mit Schwefelwasserstoff unter gelindem Erwärmen, theils durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung desselben zuerst dargestellt. Béchamp erhielt dasselbe durch Erwärmen von Nitronaphtalin mit einer Lösung von essigsaurem

Eisenoxydul, Schlagdenhauffen beim Erhitzen von Nitronaphtalin mit Schwefelkohlenstoff und Wasser in zugeschmolzenen Röhren.

Bei der vorliegenden Arbeit versuchte ich zunächst Nitronaphtalin darzustellen, um dieses zuerst durch Schwefelammonium, später bei einem zweiten Versuche durch Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung überzuführen. Ziemlich reines käufliches Naphtalin wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter vorsichtigem Erwärmen mit Salpetersäure von 1,33 specifischem Gewicht auf die bekannte Weise nitrirt. Nach etwa 15 Minuten schied sich ein gelbliches Öl ab, welches nach dem Erkalten erstarrte. Die ausgeschiedene feste Masse wurde sodann, um die anhängenden ölartigen Nebenproducte zu beseitigen, zwischen Filtrirpapier stark gepresst, hierauf öfter (bis zum Verschwinden der sauren Reaction) unter häufigem Schütteln behufs Entfernung der Salpetersäure mit heissem Wasser behandelt, abermals gepresst, möglichst fein zerrieben und endlich neben Schwefelsäure getrocknet.

Aus einer alkoholischen Lösung, welche etwa 200 Gr. jenes getrockneten Nitronaphtalins enthielt, fiel beim Übersättigen mit Ammoniak etwas Nitronaphtalin nieder. Beim längeren Durchleiten von Schwefelwasserstoff löste sich dasselbe jedoch wieder auf und die inzwischen in einem Glaskolben gelinde erwärmte Flüssigkeit nahm schliesslich eine schmutzig-grüne Farbe an. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen hatte sich ein bedeutendes Quantum Schwefel ausgechieden, welches sich durch Decantiren leicht entfernen liess; der Geruch nach Schwefelwasserstoff war verschwunden und Ammoniak entwich statt dessen. Während der hierauf folgenden Destillation entstand bald ein heftiges Stossen und eine wiederholte Ausscheidung von Schwefel, welche jenes heftige Stossen verursachte und daher ein öfteres Abdecantiren vom ausgeschiedenen Schwefel erforderlich machte. Gegen Ende der Destillation theilte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine hellere und dunklere, welche letztere das unreinere Naphtylamin enthielt. Nach Umwandlung des ganzen Inhalts der Retorte in das schwefelsaure Salz der Base, sowie nach dem Abfiltriren und Pressen desselben wurde jene durch Ammoniak abgeschieden, hierauf

mit warmem Wasser gewaschen, darnach durch hinreichendes Erhitzen wieder entwässert und endlich bei 300° abdestillirt. Das bald erstarrende Destillat war anfangs ziemlich farblos, nahm jedoch, der Luft ausgesetzt, eine violette Farbe an, schmolz bei 50° und kennzeichnete sich ausserdem durch den eigenthümlichen unangenehmen Geruch.

Schon durch jenes oben erwähnte wiederholte heftige Stossen beim Abdestilliren des Alkohols, welches durch sein energisches Auftreten ein mehrmaliges Unterbrechen der Destillation und Abdecantiren vom ausgeschiedenen Schwefel unumgänglich machte, namentlich aber durch den beim Destilliren entweichenden Schwefelwasserstoff wurde die ganze Operation eine ziemlich unangenehme, abgesehen davon, dass das auf diesem Wege gewonnene Quantum Naphtylamin das nach der Berechnung zu erwartende nicht erreichte.

Ein zweiter Versuch, das Nitronaphtalin durch Zinn und Salzsäure zu amidiren, war angenehmer, ging sehr glatt von statten und lieferte im Ganzen befriedigende Resultate. Unmittelbar nach der Vereinigung der berechneten Mengen von Zinn und Salzsäure mit der alkoholischen Lösung von Nitronaphtalin erwärmte sich das Gemisch nach und nach immer stärker und gerieth zuletzt in lebhaftes Kochen. Die Reaction war bald beendet, das Nitronaphtalin vollständig amidirt und es blieb eine dunkelrothe klare Flüssigkeit. Beim Erkalten schieden sich nur wenige Krystalle des salzsauren Salzes ab. In die stark verdünnte Lösung wurde Schwefelwasserstoff geleitet und während dessen dieselbe in einem schräg liegenden Kolben behufs Entfernung der Salzsäure und zur leichteren Fällung des Zinns zum Sieden erhitzt. Die letzten Spuren des Zinns fielen erst nach abermaligem Verdünnen und längerem Stehenlassen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung. Letztere wurde eingedampft, in das schwefelsaure Salz verwandelt, dieses gepresst, getrocknet, durch Ammoniak zerlegt und die freie Base nach dem Auswaschen mit Wasser und dem Trocknen neben Schwefelsäure bei 300° abdestillirt. Das Destillat entsprach den Erwartungen vollständig und zeigte deutlich die Vorzüge dieser zweiten Darstellungsmethode im Vergleich zu der zuerst beschriebenen.

Das im Handel vorkommende, von einer bekannten Fabrik bezogene Naphtylamin war sehr unrein, enthielt sogar mitunter bis zu 33 Procent Naphtalin und andere Beimengungen, wovon es vor der Verwendung erst durch Fractioniren gereinigt werden musste.

II. Dargestellte Verbindungen.

A. Monoäthylendinaphtyldiamin.

Beim versuchsweisen Erhitzen von Äthylenbromid mit Naphtylamin in einem Glaskölbchen über freiem Feuer trat sehr bald eine heftige Reaction ein. Es zeigten sich nach dem Erkalten deutliche Krystalle von bromwasserstoffsaurem Naphtylamin und neben schwarzbraunen harzartigen Producten war eine neue Base entstanden, das Monoäthylendinaphtyldiamin. Dieser eben genannten hartnäckig anhängenden schwarzbraunen harzartigen Producte wegen war die Reindarstellung jener Base mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da diese Farbstoffe weder durch Umkrystallisiren, noch durch Anwendung von Entfärbungsmitteln, wie Thierkohle etc. sich beseitigen liessen. Der einzige Ausweg konnte somit nur der sein, durch Anwendung niedriger Temperaturen die Bildung jener lästigen Verbindungen möglichst zu umgehen. Die Aufgabe war demnach ein Lösungsmittel zu suchen, welches einestheils den Verlauf des Processes nicht beeinträchtigte und anderntheils durch seinen tiefen Siedepunkt die Herstellung der erwünschten niedrigen und gleichmässigen Temperatur gestattete. Die angestellten Versuche ergaben, dass Alkohol und Äther sich hiezu wenig eigneten, wohl aber in ausgezeichneter Weise wasserfreies reines Benzol und constatirten ausserdem zu gleicher Zeit Folgendes:

Setzt man nach der Gleichung:

$$4\,N\begin{cases}C^{10}H^{7}\\H\\H\end{cases} + C^{2}H^{4}Br^{2} = 2\,N\begin{cases}C^{10}H^{7}\\H\\H\end{cases}.HBr + \begin{matrix}N\begin{cases}C^{10}H^{7}\\H\end{cases}\\ C^{2}H^{4}\\ N\begin{cases}H\\C^{10}H^{7}\end{cases}\end{matrix}$$

zu 100 Gr. Naphtylamin etwa 32 Gr. Äthylenbromid und als temperaturhaltendes Lösungsmittel 50 bis 60 Gr. wasserfreies

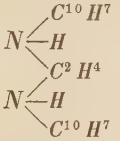
reines Benzol und erhitzt das Ganze in einer mit einem Rückflusskühler versehenen geräumigen Retorte auf dem Sandbade gelinde bis zum gleichmässigen Sieden des Benzols, so tritt schon nach Verlauf von einer halben Stunde die erwartete Reaction ein. Die Retorte füllt sich nach und nach mit langen durchsichtigen Krystallen von bromwasserstoffsaurem Naphtylamin und am Boden derselben erhärtet schliesslich die entstandene neue Base zu einem wachsgelben Kuchen. Der ganze Verlauf des Processes nimmt etwa eine Zeit von zwei (bis $2^1/_2$) Stunden in Anspruch und ist damit vollständig beendet. Nach dem Abdestilliren des Benzols übergiesst man den Inhalt der Retorte mit heissem destillirten Wasser und entfernt auf diesem Wege das in Wasser leicht lösliche bromwasserstoffsaure Naphtylamin. Die beim Erkalten erstarrende zurückbleibende Base wird behufs Reindarstellung in wenig heissem absoluten Alkohol gelöst und in ihr salzsaures Salz umgewandelt. Letzteres wäscht man mit Alkohol und übergiesst es nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier, dem Trocknen und Zerreiben mit Ammoniak. Ein vierundzwanzigstündiges Stehenlassen genügt zur Abscheidung der jetzt ganz weissen amorphen Base. Man hat dieselbe nach abermaligem Filtriren, Auswaschen und Pressen nur noch aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren. Sie ist alsdann nach dem schliesslichen Trocknen bei 110° vollkommen rein zur Elementaranalyse und besitzt den Schmelzpunkt 127°. In diesem Zustande der Reinheit giebt sie keine Reaction mit Pflanzenfarben, ist selbst ganz farb-, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in gewöhnlichen, leichter löslich in absolutem Alkohol und sehr leicht löslich in Äther. Aus andern Lösungsmitteln, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Amylalkohol scheiden sich höchst selten schöne Krystalle ab. Die in den alkoholischen Lösungen und mehr noch die in Chloroform entstehenden durchsichtigen farblosen Krystalle des Monoäthylendinaphtyldiamins zeigen unter dem Mikroscop ganz deutliche Formen. Sie gehören aller Wahrscheinlichkeit nach dem monoklinen Systeme an und bilden rhombische Säulen, auf deren scharfe Kanten zwei ungleich entwickelte und anscheinend verschieden

gegen die Vertikalachse geneigte Flächen aufgesetzt sind. Die Elementaranalyse dieser Krystalle lieferte folgende Zahlen:

0,2800 Gr. der bei 110° getrockneten Substanz gaben an
Kohlensäure: 0,8677 Gr. = 0,236645 C = 84,51 pCt.
Wasser: 0,1642 Gr. = 0,018244 H = 6,52 „

	Berechnet:		Gefunden:
N^2	= 28 =	8,97	
C^{22}	= 264 =	84,62	84,51
H^{20}	= 20 =	6,41	6,52
	312	100,00	

Die empirische Formel des Monoäthylendinaphtyldiamins ist mithin $N^2\,C^{22}\,H^{20}$, entsprechend der in der oben aufgestellten Gleichung vorausgesetzten rationellen Formel:



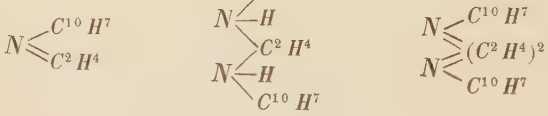
Das Product der Einwirkung von Äthylenbromid auf Naphtylamin war also ein sogenannte Diaminbase, entstanden bei einer Temperatur von etwa 82° ohne Anwendung von Druck durch Vereinigung von einem Molekül des zweiwerthigen Äthylens mit zwei Molekülen Naphtylamin weniger (2 At. H) unter Bildung des bromwasserstoffsauren Salzes der zuletzt genannten Base. Je nach der Einwirkung des Äthylenbromids auf ein Molekül Naphtylamin oder auf inzwischen bereits neu gebildete Verbindungen konnten vielleicht vier verschiedene Basen, nämlich: Äthylennaphtylamin, Monoäthylendinaphtyldiamin, Diäthylendinaphtyldiamin und Triäthylentrinaphtyltriamin neben einander entstehen. Die gleichzeitige Bildung der drei ersten Basen, selbst bei Anwendung jener niedrigen Temperatur, liess sich bestimmt nachweisen, während ich die vierte nie zu sehen bekam; jedoch war nach Beendigung des Processes jedes Mal die erste und namentlich die dritte nur in sehr geringen Quantitäten vorhanden.

Die nicht unbedeutende Differenz zwischen den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der drei Basen in Bezug auf

Alkohol machte die Trennung derselben sehr leicht. Verlief der Process ganz glatt, so war es oft kaum nothwendig, den vom bromwasserstoffsauren Naphtylamin befreiten Rückstand erst noch zur weiteren Reinigung in ein Salz umzuwandeln, sondern man brauchte denselben nur mit mässig warmem Alkohol zu behandeln. Die geringen Mengen der ersten Base krystallisirten dann nach dem Filtriren beim Verdunsten des Alkohols aus dem Filtrat und die in Alkohol ganz unlösliche dritte Base blieb beim Umkrystallisiren der schwer löslichen zweiten meistens spurenweise auf dem Filter zurück. Selbstverständlich mussten diese Körper von etwa anhängenden sehr geringen Mengen bromwasserstoffsauren Salzes auf die bekannte Weise gereinigt werden.

So oft nun auch diese Versuche wiederholt wurden, sie zeigten stets dieselben Erscheinungen und durften daher zu der Annahme berechtigen, dass überhaupt nach dieser Methode bei niedrigen Temperaturen das Äthylenbromid im Allgemeinen auf zwei Moleküle Naphtylamin reagirt und das sich bildende Hauptproduct nichts anderes sein kann, als Monoäthylendinaphtyldiamin.

Der entscheidende Beweis war damit freilich nicht geliefert. Die drei Körper zeigten durch ihre Krystallform und ihren verschiedenen Schmelzpunkt, dass sie unter sich verschieden waren, aber das Hauptproduct konnte ebensogut Diäthylendinaphtyldiamin sein, denn die Analyse gab darüber keinen unumstösslichen Nachweis, namentlich so lange, als in Bezug auf die absolute Reinheit noch irgend welcher Zweifel obwalten konnte. Sobald man aber die Löslichkeitsverhältnisse mit in Betracht zog und solche mit denen der analogen Hofmann'schen Basen verglich, musste allen Voraussetzungen zufolge die Constitution dieser Körper in den nachfolgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



Base 1 und 3 waren demnach isomer und die procentische

Zusammensetzung konnte kein beide unterscheidendes Merkmal darbieten. Base 2, von abweichender atomistischer, jedoch ähnlicher procentischer Zusammensetzung, musste sich von 1 und 3 durch zwei durch neue Radikale vertretbare Wasserstoffatome unterscheiden. Ihre Existenz war also bewiesen, sobald nach dem Behandeln der Base mit Jodäthyl, Chlorkohlensäureäther und ähnlichen Verbindungen die Elementaranalyse eine Substitution von zwei Radikalen anzeigte. Der Versuch wurde sofort mit Chlorkohlensäureäther angestellt (Vergleiche pag. 22 und 23) und gelang ausgezeichnet. Es war damit bewiesen, dass durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Naphtylamin bei einer Temperatur von 82° in grösseren Quantitäten fast nur Monoäthylendinaphtyldiamin entsteht und Äthylennaphtylamin, sowie Diäthylendinaphtyldiamin nebenher spurenweise auftreten.

Dies so eben bezeichnete Hauptproduct des oben beschriebenen Processes bot, sowohl wegen seines aus den einfachsten Versuchen sofort hervorleuchtenden entschieden basischen Charakters, als auch namentlich in Folge der in ihm vorhandenen beiden vertretbaren Wasserstoffatome ein besonderes Interesse dar, wurde daher zuerst in Angriff genommen, und ich darf jetzt dazu übergehen, die aus demselben dargestellten Verbindungen näher zu betrachten.

1. Salze des Monoäthylendinaphtyldiamins.

Das Monoäthylendinaphtyldiamin bildet mit Säuren leicht krystallisirbare Salze. Eins der unlöslichsten Salze dieser Base ist das folgende.

a. Schwefelsaures Monoäthylendinaphtyldiamin.

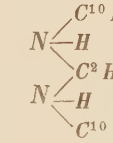
Dieses Salz bildete sich fast momentan, sobald man zu der alkoholischen Lösung des Monoäthylendinaphtyldiamins reine concentrirte Schwefelsäure unter Umrühren mit einem Glasstabe in einzelnen Tropfen hinzufügte oder jene mit einer verdünnten Schwefelsäure versetzte, welche vorher mit absolutem Alkohol vermischt worden war. Es besteht aus sehr kleinen mikroskopischen, gänzlich farblosen durchsichtigen sechs-

seitigen Täfelchen mit ausgezeichnetem Silberglanz, deren Krystallsystem sich freilich in Folge ihrer geringen Grösse kaum bestimmen liess. Das Salz erwiess sich luftbeständig, es spaltet sich jedoch in seine beiden Bestandtheile bei längerem Kochen mit Wasser und zeichnet sich ausserdem durch grosse Unlöslichkeit aus. 0,3033 Gr. des bei 110° getrockneten Salzes wurden behufs Bestimmung der Schwefelsäure mit reinem kohlensauren Kalium überschichtet und vorsichtig geglüht (wobei sich die Base desselben nach und nach vollständig verflüchtigte), und gaben nach dem Lösen, dem Behandeln mit Chlorbaryum, Filtriren, Trocknen und Glühen an schwefelsaurem Baryum:

0,1715 $BaSO^4 = 0{,}07061803\ SO^4 = 23{,}25$ pCt. SO^4.

	Berechnet:		Gefunden:
N^2	= 28 =	6,84	
C^{22}	= 264 =	64,37	
H^{22}	= 22 =	5,37	
SO^4	= 96 =	23,42	23,25
	410	100,00	

Dem schwefelsauren Monoäthylendinaphtyldiamin würde demnach die empirische Formel zukommen $N^2\ C^{22}\ H^{20}$, $SO^4\ H^2$ oder die rationelle Formel:



b. Salzsaures Monoäthylendinaphtyldiamin

liess sich auf ähnliche Weise darstellen wie das so eben beschriebene schwefelsaure Salz, durch Zusatz von Salzsäure welche vorher mit Alkohol vermischt worden war, zu der alkoholischen Lösung der in Rede stehenden Base und krystallisirte in deutlich ausgebildeten farblosen kleinen rhombischen Tafeln. Diese zersetzen sich jedoch theilweise an feuchter Luft nehmen dabei eine violette Farbe an und verlieren schon beim Waschen mit kaltem Wasser einen grossen Theil ihrer Säure sehr bald. Es ist gleichfalls in Alkohol schwer löslich, wen

auch nicht in dem Maasse, wie das schwefelsaure Monoäthylendinaphtyldiamin. Wegen der leichten Zersetzbarkeit wurde seine Zusammensetzung auf folgende Weise ermittelt. Über 0,3680Gr. der bei 110° getrockneten, fein zerriebenen Base, welche in einem U-förmig gebogenen Glasrohr mit dem dreifachen Volumen vollkommen gereinigten trocknen Seesandes gemengt waren, wurde eine halbe Stunde lang trocknes Salzsäuregas geleitet, wobei sich das Gemenge wahrnehmbar erwärmte, und hierauf die in den Apparaten vorhandene überschüssige Säure durch einen Strom von trockner atmosphärischer Luft wieder vollständig entfernt. Nach fünfstündigem Durchleiten zeigte die ausströmende Luft keine saure Reaction mehr und es fand sich in Folge der Salzbildung eine Gewichtszunahme von 0,0832 Gr. Das entstandene salzsaure Salz hatte ein Gewicht von 0,4512 Gr., enthielt an Salzsäure jene 0,0832 Gr. oder 18,88 Procent.

	Berechnet:		Gefunden:
N^2 =	28 =	7,27	
C^{22} =	264 =	68,57	
H^{20} =	20 =	5,20	
$2HCl$ =	73 =	18,96	18,88
	385	100,00	

Seine empirische Formel würde demnach sein $N^2\,C^{22}\,H^{20}\,2HCl$, die rationelle dagegen:

$$\begin{array}{l} N\begin{cases} C^{10}H^7 \\ H \\ C^2H^4 \end{cases} . \; 2\,HCl. \\ N\begin{cases} H \\ C^{10}H^7 \end{cases} \end{array}$$

c. Salzsaures Monoäthylendinaphtyldiamin-platinchlorid.

Durch Zusatz von Platinchlorid zu der kalten Lösung des chlorwasserstoffsauren Monoäthylendinaphtyldiamins in absolutem Alkohol entstand schon nach wenigen Secunden ein braungelber Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop erwies als ein Gemenge von einem pulverartigen Körper neben vielen kleinen Krystallen des salzsauren Salzes jener Base. Das pulverig

aussehende Platindoppelsalz war ausserordentlich unlöslich, wurde durch wiederholtes Kochen in grösseren Quantitäten absoluten Alkohols von dem zu gleicher Zeit mit niedergefallenen salzsauren Salze befreit und nach dem Filtriren, Pressen und Trocknen bei 110° endlich analysirt. Bei vorsichtigem Erhitzen über einer Bunsen'schen Lampe in dem schräg gerichteten Platintiegel entwichen die flüchtigen Bestandtheile des Salzes und es blieb nach dem schliesslichen stärkeren Glühen von 0,3697 Gr. dieser Verbindung an reinem Platin 0,1009 = 27,29 pCt.

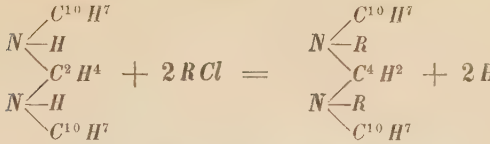
	Berechnet:		Gefunden
N^2	= 28 =	3,86	
C^{22}	= 264 =	36,42	
H^{22}	= 22 =	3,03	
Cl^6	= 213 =	29,38	
Pt	= 198 =	27,31	 27,29
	725	100,00	

Dem obigen Platindoppelsalze kommt demnach die Formel zu $N^2\,C^{22}\,H^{20}\,2\,HCl,\,PtCl^4$ oder

$$N\begin{cases} C^{10}H^7 \\ H \\ C^2H^4 \end{cases} . 2\,HCl,\ PtCl^4.$$
$$N\begin{cases} H \\ C^{10}H^7 \end{cases}$$

2. Substitutionsproducte des Monoäthylendinaphtyldiamins.

Die Substitutionsproducte des Monoäthylendinaphtyldiamins besassen zum Theil noch basische Eigenschaften, namentlich wenn Alkoholradikale substituirt waren, verhielten sich jedoch indifferent nach dem Eintritt von Säureradikalen. Im ersteren Falle lösten sie sich noch in kalten concentrirten Säuren auf und die entstandenen Salze liessen sich durch Wasser fällen; im letzteren Falle wirkten Säuren überhaupt nicht mehr auf sie ein und das Substitutionsproduct wurde durch Einwirkung von Kalilauge wieder zerlegt in ein Kaliumsalz und die ursprüngliche Base. Die Substitution geschah meist nach folgender Gleichung:



worin R das Substitutionsradikal bezeichnet. Bei Substitution von Säureradikalen entstand meistens freie Salzsäure (resp. Jodwasserstoffsäure), während bei Einführung von Alkoholradikalen das chlor- oder jodwasserstoffsaure Salz des Substitutionsproducts sich bildete. Aber schon das salzsaure Monoäthylendinaphtyldiamin hatte die Eigenschaft, sich beim Behandeln mit Wasser zu spalten (pag. 18) und die weit weniger basischen Substitutionsproducte desselben besassen jene Eigenthümlichkeit in noch viel höherem Grade. Die Darstellung und Reinigung dieser Körper war daher ausserordentlich einfach. Man behandelte das aus den nach Maassgabe der obigen Gleichung berechneten Mengen der beiden Agentien beim Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren entstandene Product mit Wasser. — Dadurch wurde sowohl die bei Substitution von Säureradikalen entstandene freie Salzsäure einfach entfernt, als auch das bei Einführung von Alkoholradikalen gebildete jodwasserstoffsaure Salz in Base und Säure zerlegt und das Substitutionsproduct nach dem Waschen, Filtriren, Pressen, Trocknen und Umkrystallisiren rein erhalten.

Nur wenige der in Rede stehenden Verbindungen waren in Alkohol löslich, krystallisirten aber gewöhnlich sehr schön aus Chloroform. Letzteres hatte zudem die angenehme Eigenschaft, beim Verdunsten sämmtliche unreine und daher gefärbte Bestandtheile an den Wänden des Gefässes abzusetzen und die vollständig reinen Krystalle am Boden desselben zurückzulassen. Dieselben waren gewöhnlich schon nach einmaliger Krystallisation rein zur Elementaranalyse und hatten einen in der Regel ziemlich hohen, aber constanten Schmelzpunkt.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen darf ich die besprochenen Körper hier kurz folgen lassen.

a. Substitutionsproducte mit Säureradikalen.

α. Monoäthylendinaphtyldiamidinurethan

war das erste der dargestellten und untersuchten Substitutionsproducte, weil damit der Nachweis geführt werden konnte (pag. 16 u. 17), dass das bei dem auf Seite 13 bis 17 beschriebenen Process gewonnene Hauptproduct in der That nichts Anderes als Monoäthylendinaphtyldiamin sei. Dieser Nachweis lag in der procentischen Zusammensetzung der ebengenannten Base, verglichen mit der ihres Substitutionsproductes. Waren in dem in Rede stehenden Hauptproducte wirklich zwei substituirbare Wasserstoffatome vorhanden oder, was ganz dasselbe sagen will, war jenes Hauptproduct Monoäthylendinaphtyldiamin, so musste die Elementaranalyse

	dieser Base	des Substitutionsproducts
an Kohlenstoff	84,62 pCt.	73,68 pCt.

nachweisen. Ein Zweifel, ob ein Substitutionsproduct entstanden sei, oder die unveränderte Base vorlag, konnte bei solchen Differenzen (11 Procent) nicht bleiben; die Analyse entsprach den Voraussetzungen und der Beweis war geliefert.

Etwa 4 Gr. jener bei 110° getrockneten Base wurden in einem langen trocknen Reagensglase mit Chlorkohlensäureäther übergossen und bis zum Sieden desselben unter häufigem Schütteln erhitzt, wobei eine wahrnehmbare Reaction entstand und die krystallinische Base unter sichtlichem Aufblähen ein voluminöses Ansehen bekam. Das Ganze wurde bei gelinder Wärme in einer Glasschale bis zur Trockne eingedampft, unter warmen Wasser zerrieben, nach einer Stunde filtrirt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit warmen Wasser gewaschen, gepresst und aus Alkohol zweimal umkrystallisirt.

0,2995 Gr. der entstandenen und bei 110° getrockneten farblosen, durchsichtigen nadelförmigen Krystalle gaben bei der Elementaranalyse an

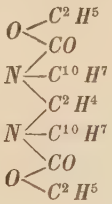
Kohlensäure: $0{,}8129 = 0{,}2217\ C = 74{,}02$ pCt.
Wasser: $0{,}1746 = 0{,}0194\ H = 6{,}47$ „

und von einer schöner aussehenden Krystallisation lieferten 0,3526 Gr. Substanz an

Kohlensäure $0{,}9529 = 0{,}25972727\ C = 73{,}66$ pCt.
Wasser $0{,}1938 = 0{,}02153333\ H = 6{,}10$ „

Berechnet:			Gefunden.	
			a.	b.
N^2	= 28 = 6,14			
C^{28}	= 336 = 73,68	. . . . .	74,02	73,66
H^{28}	= 28 = 6,14	. . . . .	6,47	6,10
O^4	= 64 = 14,04			
	456 100,00			

Daraus leitet sich die empirische Formel ab $N^2\,C^{28}\,H^{28}\,O^4$ und die rationelle Formel:



b. Monoäthylendiacetyldinaphtyldiamidin.

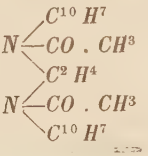
Chloracetyl wirkte schon in der Kälte auf die trockne Base ein; erwärmte man aber dasselbe mit jener vorsichtig bis zum Sieden, so war die Reaction eine ziemlich lebhafte und sehr bald beendet. Durch Übergiessen mit Alkohol wurde dann das überschüssige Chloracetyl zerlegt und der entstandene Essigsäureäthyläther, so wie der grösste Theil der gebildeten Salzsäure beim Auswaschen mit Weingeist entfernt. In Rücksicht auf das möglicherweise in geringen Quantitäten entstandene salzsaure Salz der ursprünglichen Base behandelte ich den Rückstand mit mässig warmen Wasser und krystallisirte das Product nach vorhergegangenem Filtriren, Auswaschen und Auskochen mit Alkohol, dem Pressen und Trocknen, aus Chloroform um. Die Krystalle, welche aus sehr feinen farblosen Nadeln bestanden, mit dem Schmelzpunkt 225°, wurden bei 110° getrocknet und analysirt.

0,2044 Gr. Substanz gaben an

Kohlensäure 0,5897 Gr. = 0,160827 C = 78,67 pCt.
Wasser 0,1124 Gr. = 0,0124888 H = 6,11 „

	Berechnet:		Gefunden:
N^2	= 28 =	7,08	
C^{26}	= 312 =	78,78	78,67
H^{24}	= 24 =	6,06	6,11
O^2	= 32 =	8,08	
	396	100,00	

Dem entspricht mithin die Formel $N^2\,C^{26}\,H^{24}\,O^2$ oder



c. Monoäthylendibenzoyldinaphtyldiamidin.

Diese Verbindung wurde auf ähnliche Weise dargestellt wie die vorhergehende durch Erwärmen von Monoäthylendinaphtyldiamin mit Benzoylchlorid, wobei jedoch eine weniger lebhafte Reaction statt fand. Das gebildete Substitutionsproduct war löslich im überschüssigen Benzoylchlorid und krystallisirte beim Erkalten aus der heiss filtrirten Lösung, während etwas salzsaures Monoäthylendinaphtyldiamin auf dem Filter zurückblieb.

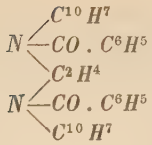
Nachdem die Krystallmasse von jener Lösung abfiltrirt, mit Weingeist vollständig ausgewaschen, gepresst und aus Chloroform zweimal umkrystallisirt worden war, hatten die beim Verdunsten des Chloroforms zurückbleibenden feinen, farblosen getrockneten Nadeln den Schmelzpunkt 258°.

0,1979 Gr. dieser Krystallnadeln lieferten nach dem Trocknen bei 110° bei der Elementaranalyse an

Kohlensäure 0,6031 = 0,16448181 C = 83,11 pCt.
Wasser 0,0975 = 0,0108333 H = 5,47 „

	Berechnet:		Gefunden:
N^2	= 28 =	5,39	
C^{36}	= 432 =	83,07	83,11
H^{28}	= 28 =	5,39	5,47
O^2	= 32 =	6,15	
	520	100,00	

übereinstimmend mit der Formel $N^2\,C^{36}\,H^{28}\,O^2$ oder



b. Monoäthylendivaleryldinaphtyldiamidin.

Behufs Darstellung dieses Körpers wurden 5 Gr. des vollständig trocknen Monoäthylendinaphtyldiamins mit 3,9 Gr. Valerylchlorid in einem zugeschmolzenen Glasrohre fünf Stunden lang bei einer Temperatur von 115 bis 120° erhitzt. Die krystallinische Base bekam inzwischen ein voluminöses Ansehen, beim Öffnen des Rohrs war der Geruch nach Salzsäure und zugleich nach etwas Valerylchlorid bemerkbar. Letzteres, sowie der grössere Theil der gebildeten Salzsäure verflüchtigten sich beim Eindampfen des erhaltenen Gemenges auf dem Wasserbade bis zur Trockne. Nachdem der fein zerriebene Rückstand einige Zeit mit mässig warmen Wasser behandelt, sodann filtrirt, gepresst, mit Alkohol ausgekocht, abermals filtrirt, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt worden war, gab die Elementaranalyse der nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückgebliebenen, bei 264° schmelzenden, farblosen, anscheinend sechsseitigen, mikroskopischen Täfelchen nach dem Trocknen bei 110° folgendes Resultat:

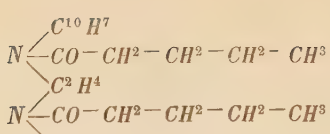
0,3495 Gr. Substanz producirten an

Kohlensäure 1,0204 = 0,279109 C = 80,11 pCt.

Wasser 0,2367 = 0,0263 H = 7,53 „

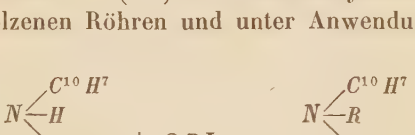
	Berechnet:		Gefunden:
N^2	= 28 =	5,83	
C^{32}	= 384 =	80,00	80,11
H^{36}	= 36 =	7,50	7,53
O^2	= 32 =	6,67	
	480	100,00	

mithin entsprechend der empirischen Formel $N^2\,C^{32}\,H^{36}\,O^2$ oder der rationellen Formel:



b. Substitutionsproducte mit Alkoholradikalen.

Dieselben besassen, im Gegensatz zu den vorigen Verbindungen noch schwach basische Eigenschaften, lösten sich z. B. in kalter concentrirter Schwefelsäure und die entstandenen schwefelsauren Salze liessen sich durch Zusatz von Wasser aus jener Lösung abscheiden, waren jedoch im Ganzen sehr unbeständig. Die Substitution der Alkoholradikale geschah in der bekannten Weise durch Erhitzen der Jodverbindung jener Kohlenwasserstoffe (RJ) mit Monoäthylendinaphtyldiamin in zugeschmolzenen Röhren und unter Anwendung der nach der Gleichung



berechneten Quantitäten, wobei sich das durch Wasser leicht zerlegbare jodwasserstoffsaure Salz bildete, welches meistens beim Erkalten des Glasrohrs schön auskrystallisirte. Das weitere Verfahren war daher stets sehr einfach. Man erhitzte zunächst die in zugeschmolzene Röhren eingeschlossenen Körper mehrere Stunden im Bade, öffnete das Rohr sodann vor dem Gebläse, nahm den Inhalt heraus, liess ihn nach dem Zerreiben unter warmen Wasser eine Stunde mit demselben stehen, filtrirte, presste, kochte mit Alkohol, um alle Farbstoffe möglichst zu entfernen, filtrirte und presste abermals und krystallisirte nun das Product ein- oder zweimal aus Chloroform um. Die erhaltenen farblosen Krystalle gaben bei der Analyse befriedigende Resultate.

α. Monoäthylendimethyldinaphtyldiamin.

Von der fein zerriebenen, vollständig trocknen Base wur-

den 6 Gr. mit 5,5 Gr. Jodmethyl in einem zugeschmolzenen böhmischen Glasrohr drei Stunden lang der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt. Das entstandene jodwasserstoffsaure Monoäthylendimethyldinaphtyldiamin liess sich nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol sehr leicht durch warmes Wasser zersetzen und die frei gewordene Jodwasserstoffsäure durch vorsichtiges Eindampfen und nachheriges abermaliges Auswaschen auf einem Filter mit heissem Alkohol vollständig entfernen. Die schönen, farblosen prismatischen, sternförmig gruppirten mikroskopischen Krystalle, welche sich aus der Lösung des Substitutionsproducts in Chloroform beim Verdunsten desselben ausschieden, besassen den Schmelzpunkt 261° und wurden der Elementaranalyse unterworfen.

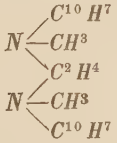
0,2136 Gr. bei 110° getrockneter Substanz lieferten an

Kohlensäure 0,6633 = 01809 C = 84,69 pCt.

Wasser 0,1372 = 0,0152444 H = 7,13 „

	Berechnet:		Gefunden:
N^2 =	28 =	8,23	
C^{24} =	288 =	84,71	84,69
H^{24} =	24 =	7,06	7,13
	340	100,00	

woraus sich die Formel ableitet $N^2\,C^{24}\,H^{24}$ oder



b. Monoäthylendiäthyldinaphtyldiamin.

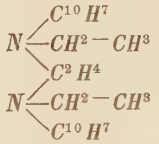
Die Darstellungsmethode dieses Körpers war der des vorigen durchaus analog und bot weder eigenthümliche Erscheinungen, noch besondere Schwierigkeiten dar. 5 Gr. Monoäthylendinaphtyldiamin wurden mit 5 Gr. Jodäthyl fünf Stunden lang im Wasserbade erhitzt und der jetzt veränderte Inhalt des zugeschmolzenen Glasrohrs liess sich nach dem Erkalten leicht in der bereits beschriebenen Weise behandeln. Die endlich aus der Lösung der erhaltenen neuen Verbindung

in Chloroform zurückgebliebenen farblosen mikroskopischen Krystalle gehörten dem monoklinen Systeme an und schmolzen bei 185°. Von ihnen gaben 0,1935 Gr.

an Kohlensäure 0,6025 = 0,16431818 C = 84,91 pCt.
„ Wasser 0,1336 = 0,0148444 H = 7,67 „

	Berechnet:		Gefunden:
N^2	= 28 =	7,61	
C^{26}	= 312 =	84,78	84,91
H^{28}	= 28 =	7,61	7,67
	368	100,00	

entsprechend der empirischen Formel $N^2\,C^{26}\,H^{28}$ oder der rationellen Formel



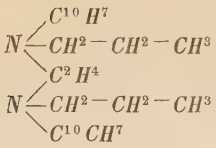
c. Monoäthylendipropyldinaphtyldiamin.

Fünf Gramm Monoäthylendinaphtyldiamin mit fünf und einem halben Gramm Propyljodid vier Stunden im zugeschmolzenen Glasrohr bis 120° erhitzt, sodann auf einem Filter mit Weingeist gewaschen, hierauf mit warmen Wasser zerlegt, abermals filtrirt, mit heissem Alkohol ausgewaschen, gepresst, getrocknet und fein zerrieben, lieferten durch Umkrystallisiren aus Chloroform sehr kleine farblose, durchsichtige, bei 215° schmelzende Nadeln. Von denselben gaben bei der Analyse 0,2753 Gr. nach dem Trocknen bei 110° folgende Gewichtsmengen an

Kohlensäure 0,8575 = 0,23386363 C = 84,94 pCt.
Wasser 0,2014 = 0,0223777 H = 8,12 „

	Berechnet:		Gefunden:
N^2	= 28 =	7,07	
C^{28}	= 336 =	84,85	84,94
H^{32}	= 32 =	8,08	8,12
	396	100,00	

woraus die Formel folgt $N^2\,C^{28}\,H^{32}$ oder



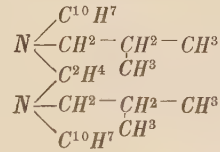
b. Monoäthylendiisobutyldinaphtyldiamin.

Bei einer Temperatur von 123 bis 125° wurden 5 Gr. Monoäthylendinaphtyldiamin im vollständig trocknen Zustande und zugleich fein zerrieben mit 5,9 Gr. Isobutyljodid fünf Stunden lang in einem zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte der Inhalt des Rohrs ein bräunliches Ansehen, wurde nach dem Zerreiben auf ein Filter geworfen, mit heissem Alkohol gewaschen, wobei die bräunlichen Farbestoffe in das Filtrat übergingen, hierauf unter warmen Wasser eine Stunde aufbewahrt, sodann filtrirt, gepresst, getrocknet und aus Chloroform zweimal umkrystallisirt. Von den auf diese Weise erhaltenen farblosen rhombischen Tafeln, welche den Schmelzpunkt 260° besassen, gaben 0,3159 Gr. bei 110° getrockneter Substanz bei der Elementaranalyse an

Kohlensäure 0,9848 = 0,26858181 C = 85,00 pCt.
Wasser 0,2423 = 0,0269222 H = 8,52 „

	Berechnet:		Gefunden:
N^2	= 28 =	6,60	
C^{30}	= 360 =	84,91	85,00
H^{36}	= 36 =	8,49	8,52
	424	100,00	

übereinstimmend mit der Formel $N^2C^{30}H^{36}$ oder



c. Monoäthylendiamyldinaphtyldiamin.

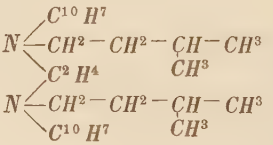
Bei der Darstellung dieses Körpers forderte schon der Siedepunkt des aus dem sogenannten Gährungsamylalkohol dargestellten Amyljodids (147°) die Anwendung einer höheren

Temperatur und in Folge davon liess sich leider die Bildung von Zersetzungsproducten nicht ganz vermeiden. Es wurden diesmal 7 Gr. Monoäthylendinaphtyldiamin mit 8,9 Gr. Amyljodid in einem zugeschmolzenen Glasrohre sechs Stunden bei 150° erhitzt und dann auf die bei der vorigen Verbindung angegebene Weise behandelt. Der braun gewordene Inhalt des Glasrohres war schon durch Alkohol von den Farbstoffen ziemlich zu reinigen und hinterliess schliesslich nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform sehr schöne prismatische Krystalle mit dem Schmelzpunkt 225°, welche allem Anscheine nach dem hexagonalen Systeme angehörten. 0,2873 Gr. lieferten an

Kohlensäure 0,8955 = 0,2442272 C = 85,00 pCt.
Wasser 0,2295 = 0,0255 H = 8,88 „

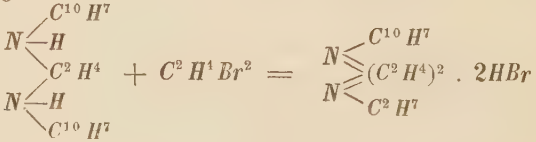
Berechnet:			Gefunden:
N^2	= 28 =	6,20	
C^{32}	= 384 =	84,95	85,00
H^{40}	= 40 =	8,85	8,88
	452	100,00	

in Uebereinstimmung mit der empirischen Formel $N^2 C^{32} H^{40}$ und der rationellen Formel:



B. Diäthylendinaphtyldiamin.

Diese Base, welche nach pag. 17 spurenweise schon bei dem daselbst beschriebenen Process entstand, konnte voraussichtlich in grösseren Quantitäten dargestellt werden nach der Gleichung:



durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Monoäthylendinaphtyldiamin und Zerlegung des entstandenen bromwasserstoffsauren Diäthylendinaphtyldiamins vermittels eines Alkalis oder wie bei den vorigen Verbindungen, unter Behandeln desselben mit Wasser. Es wurden daher 10 Gr. Monoäthylendinaphtyldiamin mit 6,1 Gr. Äthylenbromid zwölf Stunden bei einer Temperatur von 130° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, hierauf behufs Entfernung der Farbstoffe unter heissem Alkohol zerrieben, filtrirt, gepresst, eine Stunde mit warmen Wasser behandelt, abermals filtrirt, mit heissem Weingeist vollständig ausgewaschen, endlich gepresst, getrocknet und aus Chloroform zweimal umkrystallisirt. Die schönen durchsichtigen farblosen Krystalle waren im Allgemeinen sehr unlöslich und schmolzen ohne Zersetzung bei 260°. Sie bestanden aus rhombischen Tafeln von nahezu 120 Grad mit deutlichen Abstumpfungsflächen der spitzen Ecken, waren wenig löslich in verdünnten Säuren, besser in kalten concentrirten, und bildeten mit diesen leicht zersetzbare Salze.

In den Salzen erwies sich das Diäthylendinaphtyldiamin als zweisäurige Base und theilte ausserdem mit dem Monoäthylendinaphtyldiamin auch die Eigenschaft, beim Behandeln mit oxydirenden Agentien durchgehends grüne Verbindungen zu liefern.

0,2852 Gr. Substanz wurden nach dem Trocknen annalysirt und gaben an

Kohlensäure 0,8791 = 0,2397545 C = 84,87 pCt.
Wasser 0,1618 = 0,01797777 H = 6,30 „

Ferner 0,3345 Gr. an

Kohlensäure 1,0419 = 0,28415454 C = 84,94 pCt.
Wasser 0,1968 = 0,0218 H = 6,51 „

Berechnet:			Gefunden:	
			a.	b.
N^2	= 28 =	8,29		
C^{24}	= 288 =	85,21	84,87	84,94
H^{22}	= 22 =	6,50	6,30	6,51
	338	100,00		

mithin entsprechend der empirischen Formel $N^2 C^{24} H^{22}$ oder der rationellen Formel:

$$N\begin{cases} C^{10}H^{7} \\ (C^{2}H^{4})^{2} \\ C^{10}H^{7} \end{cases}N$$

a. Schwefelsaures Diäthylendinaphtyldiamin.

Die trockne, fein zerriebene Base löste sich in kalter concentrirter Schwefelsäure und das gebildete schwefelsaure Diäthylendinaphtyldiamin krystallisirte aus dieser Lösung auf Zusatz von wenig Wasser in glänzenden nadelförmigen Krystallen welche nach dem vollständigen Auswaschen mit kaltem Alkohol gepresst, getrocknet und ebenso wie das schwefelsaure Monoäthylendinaphtyldiamin (Vergl. pag. 18) analysirt wurden.

0,3658 Gr. bei 110° getrockneter Substanz gaben an geglühtem schwefelsauren Baryum 0,1957 Gr. $BaSO^4$ = 0,08063176 SO^4 = 22,04 pCt.

	Berechnet:		Gefunden:
N^2	= 28 =	6,42	
C^{24}	= 288 =	66,06	
H^{24}	= 24 =	5,51	
SO^4	= 96 =	22,01	 22,04
	436	100,00	

Die Analyse stimmte demnach mit der empirischen Formel $N^2 C^{24} H^{22} . H^2 SO^4$ oder mit der rationellen Formel:

$$N\begin{cases} C^{10}H^{7} \\ (C^{2}H^{4})^{2} \\ C^{10}H^{7} \end{cases}N \; . \; H^{2}SO^{4}.$$

b. Salzsaures Diäthylendinaphtyldiamin

war eine ziemlich unbeständige Verbindung, welche schon beim Erhitzen auf 50° einen grossen Theil ihrer Säure wieder verlor und wurde gleichfalls dargestellt nach der früher (pagina 19) bereits beschriebenen Methode durch Ueberleiten eines langsamen Stromes von reinem trocknen Salzsäuregase über die mit reinem Sand gemengte, bei 110° getrocknete, fein zerriebene Base wobei sich diese erwärmte. Nachdem die überschüssige Salzsäure vermittels längeren Durchleitens von trockner atmo-

sphärischer Luft entfernt worden war, fand sich eine durch die aufgenommene Salzsäure bewirkte Gewichtszunahme von 0,1129 Gr. Diese zu 0,5240 Gr. ursprünglich abgewogener Base hinzuaddirt, gaben 0,6369 Gr. salzsaures Salz, welches demnach 0,1129 Gr. oder 17,71 pCt. Salzsäure enthielt und also folgende Zusammensetzung hatte:

	Berechnet:		Gefunden:
N^2	= 28 =	6,82	
C^{24}	= 288 =	70,07	
H^{22}	= 22 =	5,35	
$2HCl$	= 73 =	17,76	17,71
	411	100,00	

entsprechend der Formel: $H^2 C^{24} H^{22} . 2HCl$ oder

$$N\begin{cases} C^{10} H^7 \\ (C^2 H^4)^2 \\ C^{10} H^7 \end{cases} N . 2HCl.$$

C. Äthylennaphtylamin.

Diese dritte Base entstand, wie schon früher erwähnt, in geringen Mengen bei dem auf Seite 13 bis 17 beschriebenen Process und wurde erst als die vorliegende Arbeit schon ziemlich ihrem Ende nahe war, bei der noch zweimal wiederholten Darstellung von Monoäthylendinaphtyldiamin isolirt. Letzteres war aus seinem salzsauren Salze mittels Ammoniaks abgeschieden worden und wurde nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bis zum vollständigen Verschwinden der alkalischen Reaction nochmals mit mässig warmen absolutem Alkohol behandelt und filtrirt. Aus diesem Filtrat krystallisirte in undeutlichen Krusten eine leicht lösliche farblose, geschmack- und geruchlose Verbindung, welche mit verdünnten Säuren Salze bildete und nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist den Schmelzpunkt 94° besass. Nach dem Trocknen gaben 0,1875 Gr. dieser Substanz an

Kohlensäure 0,5855 = 0,15968181 C = 85,16 pCt.
Wasser 0,1098 = 0,0122 H = 6,51 „

	Berechnet:		Gefunden:
N	= 14 =	8,28	
C^{12}	= 144 =	85,21	85,16
H^{11}	= 11 =	6,51	6,51
	169	100,00	

in Übereinstimmung mit der Formel $NC^{12}H^{11}$ oder

$$N\begin{cases} C^{10}H^{7} \\ C^{2}H^{4} \end{cases}$$

Salzsaures Äthylennaphtylaminplatinchlorid.

Leider war von dem Äthylennaphtylamin zu wenig Substanz vorhanden, um ausführlichere Untersuchungen damit vornehmen zu können. Es wurde daher der geringe Rest in das salzsaure Salz der Base, welches aus Alkohol in kleinen hexagonalen Prismen krystallisirte, und dieses in das Platindoppelsalz verwandelt. Letzteres krystallisirte aus Weingeist in gelben, kleinen mikroskopischen Täfelchen. Nachdem von diesen 0,2134 Gr. vorsichtig getrocknet waren, lieferten solche bei der Analyse an reinem Platin 0,0562 Gr. = 26,33 pCt.

	Berechnet:		Gefunden:
N^{2}	= 28 =	3,73	
C^{24}	= 288 =	38,35	
H^{24}	= 24 =	3,20	
Cl^{6}	= 213 =	28,36	
Pt	= 198 =	26,36	26,33
	751	100,00	

entsprechend der rationellen Formel

$$\left(N\begin{cases} C^{10}H^{7} \\ C^{2}H^{4} \end{cases} . HCl \right)^{2} . PtCl^{4}.$$

III. Kurze Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

Fasst man die aus dem Vorhergehenden sich ableitenden Resultate kurz zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

Durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Naphtylamin bei niedriger Temperatur entstehen drei verschiedene Basen: Äthylennaphtylamin, Monoäthylendinaphtyldiamin und Diäthylendinaphtyldiamin. Zwei von denselben (die erste und die letzte) sind isomer, besitzen daher gleiche procentische Zusammensetzung, halten keine substituirbare Wasserstoffatome, unterscheiden sich aber schon durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, ihre Krystallform und ihren Schmelzpunkt, sowie durch die Verschiedenheit in der Grösse ihrer Basicität und endlich dadurch, dass die erste nur ein Molekül, die letzte dagegen zwei Moleküle Säure zu binden im Stande ist.

Die zweite ist ebenso wie die dritte eine sogenannte Diaminbase und als solche zweisäurig, besitzt ausserdem zwei vertretbare Wasserstoffatome und ihre Substitutionsproducte mit Alkoholradikalen zeigen noch schwach basische Eigenschaften, während die mit Säureradikalen solche kaum erkennen lassen.

Alle drei Basen sind farblos, geschmack- und geruchlos, reagiren nicht auf Pflanzenfarben, bilden aber mit Säuren gut charakterisirte und leicht krystallisirbare Salze, wovon jedoch namentlich die der dritten Base weniger stabile Verbindungen sind.

Nach der oben angegebenen Methode und unter den bezeichneten Verhältnissen entsteht nur die zweite Base in grösserer Menge.

Berichtigung:

Pag. 15, Zeile 15 von unten liess: (weniger 2 At. H) statt weniger (2 At. H).